

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 522 799**

21 Número de solicitud: 201330539

51 Int. Cl.:

C01G 31/00 (2006.01)**B01J 27/198** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

16.04.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.11.2014

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070324

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)****Serrano nº 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**COLÓN IBAÑEZ, Gerardo y
OBREGÓN ALFARO, Sergio Alberto**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier54 Título: **MATERIAL HETEROESTRUCTURADO DE BiVO₄ DOPADO CON Er³⁺, PROCEDIMIENTO DE
OBTENCIÓN Y SUS APLICACIONES**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un material heteroestructurado basado en BiVO₄ y dopado con Er³⁺, que presenta una fase tetragonal mayoritaria estabilizada, lo que le confiere excelentes prestaciones como fotocatalizador bajo irradiación solar, a su procedimiento de obtención que utiliza un método hidrotermal asistido por microondas, y a su utilización para la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa o gaseosa.

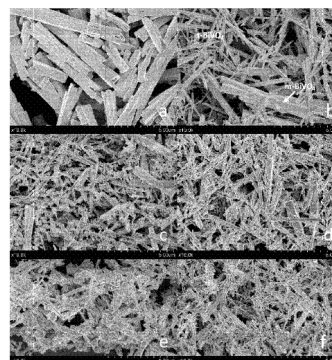


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} , procedimiento de obtención y sus aplicaciones

SECTOR Y OBJETO DE LA INVENCION

5 La presente invención se sitúa principalmente en el sector de los productos minerales no metálicos y en el sector de la química, ya que se refiere a un material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} que presenta excelentes propiedades fotocatalíticas bajo irradiación solar, y a su procedimiento de obtención.

10 Adicionalmente, se sitúa también en el sector del tratamiento de fluidos, ya que las características del material lo convierten en una alternativa idónea para su aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa o gaseosa.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 La reciente actividad de investigación en el campo de la fotocatálisis heterogénea se ha centrado en el desarrollo de materiales alternativos al TiO_2 que sean capaces de usar la luz del sol como fuente de energía (A. Kubacka, M. Fernández-García and G. Colón, Chem. Rev. 112, (2012), 1555).

20 Entre los materiales que actualmente presentan mayor interés se encuentra el vanadato de bismuto (BiVO_4) para el cual se ha descrito una actividad fotocatalítica interesante tanto para la degradación de contaminantes como para la reacción de rotura de la molécula de agua (*water splitting*) bajo irradiación visible.

En este sentido se ha descrito de forma amplia que su fotoactividad se encuentra estrechamente relacionada con la estructura cristalina y su morfología (A. Kudo, K. Omori, H. Kato, J. Am. Chem. Soc. 121, (1999), 11459).

25 De acuerdo a estudios previos, el BiVO_4 presenta tres fases cristalinas: scheelita monoclínica, zircón tetragonal y scheelita tetragonal. Según el extenso estudio realizado para este sistema, la actividad fotocatalítica para las fases descritas es significativamente diferente. Así, la fase monoclínica es con gran diferencia la que presenta mayor actividad en condiciones de irradiación visible, mientras que la tetragonal aparece como una fase muy poco fotoactiva (X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Mat. Chem. Phys. 103, 30 (2007), 162).

35 Una de las posibles causas de la baja fotoactividad de la fase tetragonal sería la notable diferencia en los valores de banda prohibida de ambos sistemas (2.9 eV para la fase tetragonal y 2.4 eV para la monoclínica). A partir de esta estructura de bandas, se puede inferir que mientras el sistema BiVO_4 tetragonal presenta absorción UV, para el BiVO_4 monoclínico además de la absorción UV puede darse la absorción en el rango del visible.

Por otra parte, se ha descrito también que la estructura cristalina y la morfología de los sistemas BiVO_4 se encuentran fuertemente relacionadas con la ruta de preparación (L. Ren, L. Ma, L. Jin, J.B. Wang, M. Qiu, Y. Yu, *Nanotechnology* 20, (2009), 405602).

40 El uso eficiente de la luz solar es el objetivo principal de la Fotocatálisis Heterogénea. En este sentido, una de las aproximaciones recientes más novedosas consiste en el ensamblado de materiales con actividad fotocatalítica con otro con propiedades luminiscentes, de forma que sea posible aprovechar al máximo los fotones incidentes (Z.X. Li, F.B. Shi, T. Zhang, H.S. Wu, L.D. Sun, C.H. Yan, Chem. Comm. 47, (2011), 8109). Con esta configuración, la mejora se consigue aumentando el número de fotones absorbidos por el catalizador. Así, si se considera un material luminiscente del tipo *up-converting*, éste

absorbería radiación electromagnética de baja energía (NIR o visible) para emitir radiación de más alta energía (visible o UV).

Recientemente, Qin y *col* han presentado resultados muy interesantes en los que combinan $\text{YF}_3\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ como material luminiscente con TiO_2 , obteniendo fotoactividad en el infrarrojo cercano (W. Qin, D. Zhang, D. Zhao, L. Wang, K. Zheng, Chem. Comm. 46, (2010), 2304). De forma similar, Li y *col* han propuesto un sistema basado en $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ como promotor *up-conversion* de NIR a UV (T. Li, S. Liu, H. Zhang, E. Wang, L. Song, P. Wang, J. Mater. Sci. 46, (2011), 2882).

La literatura patente registra varias invenciones que describen métodos para sintetizar materiales de BiVO_4 con capacidad fotocatalizadora y que se caracterizan por comprender una estructura con mezcla de fase monoclinica y fase tetragonal (CN102249305 y CN102380367).

También se encuentran patentes que adicionalmente utilizan materiales luminiscentes del tipo *up-conversion*, para incrementar la capacidad fotocatalizadora. Así por ejemplo, la patente US 20110198530 A1 protege un método que utiliza un precursor de bismuto, un precursor de vanadio y al menos el precursor de un metal dopante (entre los que se citan de forma genérica los elementos de tierras raras) junto con una sal o mezcla de sales. Por su parte, la patente CN102728342 (A) describe un método para sintetizar un material fotocatalizador de luz visible que comprende BiVO_4 dopado con Eu^{+3} que puede ser utilizado en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.

Entre los materiales luminiscentes del tipo *up-conversion*, el Er^{3+} constituye una de las opciones más interesantes, que permitiría la excitación en NIR o visible (X. Wang, G. Shan, K. Chao, Y. Zhang, R. Liu, L. Feng, Q. Zheng, Y. Sun, Y. Liu, X. Kong, Mat. Chem. Phys. 99, (2006), 370).

Así, distintos autores indican, además, que los materiales luminiscentes basados en Er^{3+} exhiben bandas de emisión luminiscente en el UV (326–342 y 354–359 nm), violeta (405–420 nm), azul (436–442 nm) y verde (525–575 nm) bajo excitación a 650 nm (N. Zu, H. Yang, and Z. Dai, *Physica B* 2008, 403, 174).

En base a lo anterior, la presente invención plantea un material que comprende heteroestructuras de BiVO_4 dopadas con Er^{3+} , y que se obtiene a través de una determinada ruta sintética, que difiere de las mayoritariamente recogidas en el actual estado de la técnica, y que se caracterizan por comprender una fase predominante monoclinica que es la que tradicionalmente ha presentado una actividad fotocatalítica superior.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Breve descripción de la invención

El problema a resolver es la obtención de un material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} , en adelante material de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención, caracterizado por:

- una proporción de la fase tetragonal de entre el 60 y el 100%;
- un contenido en Er^{3+} de entre el 0.25 y el 5 at%;

- un área superficial inferior a $7 \text{ m}^2/\text{g}$; y

- un valor de umbrales de absorción de entre 400 y 600 nm (2.4 y 2.8 eV) y bandas situadas a 525 y 655 nm.

Otro aspecto de la invención lo constituye el procedimiento de síntesis del material de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención, en adelante procedimiento de síntesis de la invención, que comprende las siguientes etapas:

a) elaborar una solución que comprende:

- 5 - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en una cantidad comprendida entre 3 y 6 mmoles disuelto en una cantidad de entre 5 y 15 mL de ácido acético glacial, a una temperatura de entre 40 y 80°C;

b) elaborar una solución que comprende:

- NH_4VO_3 y $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, correspondiente a contenidos de Er^{3+} desde 0.25 a 5 at%, en agua caliente a temperatura de entre 40 y 80°C;

- 10 c) combinar las soluciones de las etapas (a) y (b) y someter al conjunto a agitación;

d) ajustar el pH de la solución obtenida en la etapa (c) hasta valores de entre 8 y 10 mediante adición de NH_4OH ;

- 15 e) aplicar un tratamiento hidrotermal a la combinación de soluciones obtenidas según la etapa (d), consistente en calentar en un reactor microondas a una temperatura de entre 120 y 160°C, durante un tiempo de entre 0.25 y 4 horas y obtener un precipitado;

f) enfriar, filtrar y lavar el precipitado obtenido en la etapa (e);

g) secar el precipitado obtenido según la etapa (f) a una temperatura de entre 100 y 150°C durante 20 horas; y

- 20 h) calcinar el polvo obtenido en la etapa (g) a una temperatura de entre 200 y 400°C durante un período de entre 2 y 4 horas.

Un tercer aspecto de la invención lo constituye el uso del material de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención para la degradación de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos o gaseosos utilizando radiación solar que comprende las siguientes etapas:

a) preparación del material de la invención según el procedimiento de la invención;

- 25 b) contacto del material de la invención con el agua o gas contaminado en una relación de entre 0.5 y 1.5 g/L, incluyendo una estabilización previa de la suspensión durante un período de entre 10 y 30 minutos en oscuridad con burbujeo de aire a un flujo de entre 50 y 150 mL/min; e

c) irradiación con luz solar.

30 **Explicación detallada de la invención**

La presente invención se basa en la observación de que la utilización de una determinada secuencia de adición de los precursores en las rutas sintéticas de los procedimientos de síntesis de materiales fotocatalizadores basados en Er-BiVO_4 , consistente en que el precursor de Er^{3+} se añade al vanadato (ver Ejemplo 1), permite variar el comportamiento estructural de los sistemas heteroestructurados de los materiales obtenidos, induciendo la estabilización de una fase tetragonal predominante combinada con una fase monoclinica, como consecuencia de la formación de semillas de ErVO_4 de fase tetragonal, incluso con reducidos contenidos de Er^{3+} (ver Ejemplo 1), lo que les confiere excelentes propiedades fotocatalíticas y los hace útiles para su aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa o gaseosa (ver Ejemplos 2 y 3).

Las ventajas técnicas del material descrito en la presente invención, de su procedimiento de obtención y de su uso se enumeran a continuación.

Con respecto al material de la invención:

- presenta un proceso luminiscente del tipo *up-conversion* que proporciona fotones adicionales de energía adecuada y optimiza la separación de portadores de carga;

5 - disminuye los procesos de recombinación debido a la incorporación de los iones Er^{3+} en posiciones sustitucionales en la fase tetragonal;

- permite que la fase cristalina tetragonal se encuentre presente incluso a porcentajes bajos de Er^{3+} ;

Con respecto al procedimiento de la invención:

- resulta rápido, simple, económico y no usa tensioactivos.

10 Con respecto a su uso:

- permite altos rendimientos como fotocatalizador bajo irradiación solar.

Tal y como se utiliza en el presente documento, los términos “heteroestructura” o “material heteroestructurado” hacen referencia a una estructura formada por una combinación de fases tetragonal y monoclinica.

15 El término “fase tetragonal” hace referencia a una de las fases cristalinas del BiVO_4 (PDF 14-0133).

El término “fase monoclinica” hace referencia a una de las fases cristalinas del BiVO_4 (PDF 14-0688).

20 Un primer aspecto de la invención lo constituye el material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención, que comprende las siguientes características:

- una proporción de la fase tetragonal de entre el 60 y el 100%;

- un contenido en Er^{3+} comprendido entre el 0.25 y el 5 at%;

- un área superficial inferior a $7 \text{ m}^2/\text{g}$; y

25 - un valor de umbrales de absorción comprendido entre 400 y 600 nm (2.4 y 2.8 eV) y bandas situadas a 525 y 655 nm.

Un segundo aspecto de la invención lo constituye el procedimiento de síntesis del material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención y que comprende las siguientes etapas:

a) elaborar una solución que comprende:

30 - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en una cantidad de entre 3 y 6 mmoles disuelto en una cantidad de entre 5 y 15 mL de un ácido, preferentemente ácido acético glacial, a una temperatura de entre 40 y 80°C;

b) elaborar una solución que comprende:

35 - NH_4VO_3 y $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ correspondiente a contenidos de Er^{3+} desde 0.25 a 5 at% en agua caliente a temperatura de entre 40 y 80°C.

c) combinar las soluciones de las etapas (a) y (b) y someter al conjunto a agitación;

d) ajustar el pH de la solución obtenida en la etapa (c) hasta valores de entre 8 y 10 mediante adición de un agente de precipitación, preferentemente NH_4OH .

e) aplicar un tratamiento hidrotermal a la combinación de soluciones obtenidas según la etapa (d), consistente en calentar en un reactor microondas a una temperatura de entre 120 y 160°C, durante un tiempo de entre 0.25 y 4 horas y obtener un precipitado;

f) enfriar, filtrar y lavar el precipitado obtenido en la etapa (e);

5 g) secar el precipitado obtenido según la etapa (f) a una temperatura de entre 100 y 150°C durante 20 horas; y

h) calcinar el polvo obtenido en la etapa (g) a una temperatura de entre 200 y 400°C durante un período de entre 2 y 4 horas.

10 En una realización preferida del segundo aspecto de la invención, la aplicación del tratamiento hidrotermal de la etapa e) se lleva a cabo a 140°C.

En una realización aún más preferida del segundo aspecto de la invención, la aplicación del tratamiento hidrotermal de la etapa e) se realiza durante un período de 30 minutos.

15 Un tercer aspecto de la invención lo constituye el uso del material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención para la degradación de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos o gaseosos utilizando radiación solar.

En una realización del tercer aspecto de la invención, el uso del material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención, para la degradación de contaminantes orgánicos en agua comprende las siguientes etapas:

20 a) preparación del material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención según el procedimiento de la invención;

b) contacto del material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención con el agua o gas contaminada, en una relación de entre 0.5 y 1.5 g/L, incluyendo una estabilización previa de la suspensión durante un período de entre 10 y 30 minutos en oscuridad con burbujeo de aire a un flujo de entre 50 y 150 mL/min; e

25 c) irradiación con luz solar.

En una realización preferida del tercer aspecto de la invención, la etapa (b) comprende el contacto del material de la invención con el agua o gas contaminada en una relación de 1 g/L, incluyendo una estabilización previa de la suspensión durante un período de 15 minutos en oscuridad con burbujeo de aire a un flujo de 100 mL/min.

30 Para el experto en la materia resultará evidente que es posible utilizar luz solar o cualquier otra fuente de luz que reproduzca la misma radiación, como por ejemplo un simulador solar.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

35 **Figura 1.** Imágenes SEM seleccionadas para el material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención comprendiendo distintos contenidos en Er: a) sin Er^{3+} ; b) con 0,5 at% de Er^{3+} ; c) con 0.75 at% de Er^{3+} ; d) con 2,0 at% de Er^{3+} ; e) con 3.0 at% de Er^{3+} ; y f) con 4.0 at% de Er^{3+} obtenidos según el Ejemplo 1.

Figura 2. Espectros de reflectancia difusa UV-vis para el material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención obtenidos según el Ejemplo 1.

40 **Figura 3.** Espectros Raman para el material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención bajo excitación con laser verde (532 nm) (A) y laser rojo (780 nm) (B) obtenidos según el Ejemplo 1.

Figura 4. Patrones de difracción de rayos X para el material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención obtenidos según el Ejemplo 1.

Figura 5. Estudio de degradación fotocatalítica de azul de metileno utilizando el material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención según el Ejemplo 2: A) Evolución de la concentración de azul de metileno con tiempo de irradiación; B) Variación de la velocidad de reacción con el contenido de Er^{3+} .

Figura 6. Estudio de degradación fotocatalítica de azul de metileno utilizando un material basado en BiVO_4 y dopado con Er^{3+} obtenido utilizando una ruta sintética distinta a la empleada en el procedimiento de la invención según el Ejemplo 3: A) Evolución de la concentración de azul de metileno con tiempo de irradiación; B) Variación de la velocidad de reacción con el contenido de Er^{3+} .

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

EJEMPLO 1: Obtención del material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención

Para la obtención del material de la invención se llevan a cabo los siguientes pasos: 5 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98.0\%$) se disuelven en 10 mL de ácido acético glacial a temperatura ambiente. En una segunda solución acuosa se disuelven 5 mmol de NH_4VO_3 (Aldrich, $\geq 99.0\%$) y la cantidad estequiométrica de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ para un contenido de Er^{3+} comprendido entre 0.25 y 4at% en 60 mL de agua destilada caliente. A continuación la solución de metavanadato amónico se añade a la solución de nitrato de bismuto y el proceso se acompaña de agitación vigorosa. El valor de pH de la solución obtenida se ajusta a 9.0 mediante adición de NH_4OH concentrado (13 mol/L). La suspensión se coloca en un recipiente de Teflón y se calienta en un reactor microondas (modelo MWO-1000S, Eyela; Japón). La temperatura de calentamiento se fija a 140°C durante 30 min. El precipitado obtenido se enfría, se filtra, se lava repetidamente y se seca a 120°C durante toda la noche. A continuación el polvo se calcina a 300°C durante 2 horas.

El material obtenido según el Ejemplo 1 fue caracterizado según se indica a continuación.

1.1. Morfología del material

La morfología de las muestras se determinó por medio de un SEM de emisión de campo (Hitachi S 4800). Las muestras fueron dispersadas en etanol utilizando un ultrasonicador y dejándose caer en una rejilla de cobre. Las imágenes del SEM de un material que comprende BiVO_4 simple sin dopar presentan forma de bastones cuadrados de unas cuantas micras de longitud característicos de sistemas monoclinicos (ver Figura 1). Sin embargo, en el caso del material obtenido según el Ejemplo 1, es posible observar simultáneamente partículas con formas de bastones cuadrados y de aguja, siendo estos últimos característicos de la fase tetragonal.

1.2. Área superficial BET y porosidad del material

Las medidas de área superficial BET y porosidad fueron llevadas a cabo por adsorción de N_2 a 77 K utilizando un aparato Micromeritics 2010.

De acuerdo con los datos bibliográficos, los valores de área superficial obtenidos fueron notablemente bajos (ver Tabla 1).

Tabla 1. Datos de caracterización superficial y estructural para los sistemas Er-BiVO₄

Muestras	Fracción tetragonal (%)	BET (m ² /g)	Band gap (eV)
BiVO ₄	0	1	2.4
Er- BiVO ₄ 0.50 at%	60	3	2.4+2.8
Er- BiVO ₄ 0.75 at%	70	3	2.4+2.8
Er- BiVO ₄ 1.0 at%	80	5	2.4+2.8
Er- BiVO ₄ 2.0 at%	88	5	2.4+2.8
Er- BiVO ₄ 3.0 at%	86	7	2.4+2.8
Er- BiVO ₄ 4.0 at%	90	6	2.4+2.8

1.3. Reflectancia difusa del material

Los espectros de reflectancia difusa UV fueron medidos utilizando un espectrofotómetro UV-vis equipado con una esfera integrada (JASCO V-570). Como muestra de referencia se utilizó un patrón estándar recubierto de BaSO₄. Los resultados obtenidos muestran dos claros umbrales de absorción cuando la fase tetragonal está presente (ver Figura 2). Los valores de la banda prohibida calculados a partir de estos umbrales de absorción son 2.4 y 2.8 eV, y se asocian a las fases monoclinica y tetragonal respectivamente. Además de las bandas de absorción asociadas al BiVO₄ aparecen una serie de bandas (525 y 655 nm) de menor intensidad que corresponderían a las transiciones desde el estado estacionario (⁴I_{15/2}) a los estados excitados ⁴H_{11/2} y ⁴F_{9/2} respectivamente de los iones Er³⁺.

1.4. Espectros Raman del material

Las medidas Micro Raman fueron realizadas utilizando un espectrómetro LabRAM Jobin Yvon equipado con un microscopio. La radiación del laser ($\lambda = 532$ nm y 780 nm) fue utilizada como fuente de excitación a 5 mW. Todas las medidas fueron registradas bajo las mismas condiciones (2 s de tiempo de integración y 30 acumulaciones) usando un objetivo de magnificación 100x y un "pinhole" de 125 μ m.

Los espectros Raman obtenidos con el láser verde (excitación a 532 nm) muestran bandas de luminiscencia incluso con los porcentajes más bajos de Er³⁺ (ver Figura 3 a). Así, la existencia del proceso luminiscente está asociada a la presencia de la fase tetragonal a lo largo de toda la serie. Por otro lado, la aparición de un hombro en la banda a 850 cm⁻¹ asociado al *stretching* simétrico del enlace V-O denota la coexistencia de ambas fases cristalinas. Esta mezcla de fases queda más evidenciada en los espectros Raman registrados con láser rojo como excitación, para los que la luminiscencia aparece prácticamente suprimida (ver Figura 3 b).

1.5. Difracción de rayos X

La caracterización estructural fue llevada a cabo por difracción de rayos X por el método del polvo utilizando un difractómetro Rigaku, RINT-2200 con radiación $\text{CuK}\alpha$. Los datos de difracción de rayos X de las muestras fueron registrados entre 10° y 70° (2θ) con una velocidad de escaneado de $0.05^\circ \text{ s}^{-1}$. Los análisis Rietveld fueron realizados usando el software XPert HighScore Plus software. Los patrones de difracción fueron registrados desde 2θ 10° a 120° con paso de 0.017° y 400 s por paso ver (ver Figura 4).

EJEMPLO 2: Degradación de azul de metileno empleando el material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención

La actividad fotocatalítica del material obtenido según el Ejemplo 1 fue testada por medio de la degradación de azul de metileno bajo condiciones simuladas de sol. Para ello 0.05 g de fotocatalizador con distintos contenidos de Er^{3+} fueron situados en un reactor discontinuo conteniendo 50 mL de azul de metileno con una concentración inicial de 10 mg/L. La suspensión fue mantenida bajo condiciones de oscuridad durante 15 minutos con la intención de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante en la superficie del fotocatalizador. A continuación, la suspensión fue irradiada con luz solar simulada por medio de un simulador solar PEC-L01, Peccell equipada con una lámpara de 150W Xe lamp (150 W/cm^2 , 1.5 sun). Muestras de 1 mL fueron tomadas a intervalos de tiempo dados y el fotocatalizador fue separado utilizando un filtro de nailon. Las concentraciones fueron monitorizadas a través del espectro de absorción de cada muestra a través de su absorción a la banda máxima (664 nm) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Mecasys Optizen 2120UV).

La velocidad de reacción óptima se alcanzó para el sistema con un 0.75 at% de Er^{3+} con un valor de velocidad de reacción veinte veces superior al BiVO_4 sin dopar de fase monoclinica (ver Figura 5). Cabe resaltar que la preparación mediante el método hidrotermal asistido por microondas produce sistemas de mayor fotoactividad que el sistema obtenido por coprecipitación simple.

Este resultado supera claramente los datos de fotoactividad del BiVO_4 tetragonal reportados en el estado de la técnica y probablemente esté fundamentado en la conjunción cooperativa de dos mecanismos uno electrónico y otro luminiscente.

EJEMPLO 3: Degradación de azul de metileno empleando un material basado en BiVO_4 y dopado con Er^{3+} obtenido, utilizando una ruta sintética distinta a la empleada en el procedimiento de la invención

Se prepara un material siguiendo el mismo procedimiento que se indica en el Ejemplo 1, pero con la salvedad de que en este caso la secuencia inicial es la siguiente: 5 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98.0\%$) junto con la cantidad estequiométrica de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ se disolvieron en 10 mL de ácido acético glacial a temperatura ambiente. En una segunda solución acuosa se disuelve la cantidad estequiométrica correspondiente de NH_4VO_3 (Aldrich, $\geq 99.0\%$) en 60 mL de agua destilada caliente. A continuación se utilizan idénticas condiciones a las empleadas en el Ejemplo 1.

La Figura 6 muestra los resultados de actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos con esta ruta sintética. De igual manera que en el ejemplo anterior, la preparación mediante el método hidrotermal asistido por microondas produce sistemas de mayor fotoactividad que el sistema obtenido por coprecipitación simple. Asimismo, la incorporación de Er^{3+} induce una mejora sustancial en la actividad fotocatalítica. Dicha mejora tiene lugar hasta un contenido en Er^{3+} del 2 at% y puede describirse en términos de dopado clásico y optimización de la separación de carga. A partir de dicho porcentaje se observa una disminución en la fotoactividad debido probablemente a fenómenos de recombinación de

pares de carga. La aparición de la fase tetragonal implica un claro incremento en la actividad fotocatalítica. Se obtiene un valor de velocidad de reacción para un contenido en Er^{3+} del 4 at%, siendo dicha velocidad cuatro veces superior a la correspondiente al sistema monoclinico.

- 5 A modo de comparación, la velocidad de reacción para la degradación de Azul de Metileno utilizando el material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} de la invención (ver Ejemplo 2), para un contenido de Er^{3+} de 0.75 at%, es cerca de seis veces superior al mejor valor alcanzado para el material obtenido con una ruta sintética distinta con un contenido en Er^{3+} de 4.0 at%.

10

REIVINDICACIONES

1.- Material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} , caracterizado por:

- una proporción de la fase tetragonal de entre el 60 y el 100%;
- un contenido en Er^{3+} de entre el 0.25 y el 5 at%;

5 - un área superficial inferior a $7 \text{ m}^2/\text{g}$; y

- un valor de umbrales de absorción de entre 400 y 600 nm (2.4 y 2.8 eV) y bandas situadas a 525 y 655 nm.

2.- Procedimiento de obtención de un material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

10 a) elaborar una solución que comprende:

- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en una cantidad comprendida entre 3 y 6 mmoles disuelto en una cantidad de entre 5 y 15 mL de ácido acético glacial, a una temperatura de entre 40 y 80°C;

b) elaborar una solución que comprende:

15 - NH_4VO_3 y $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, correspondiente a contenidos de Er^{3+} desde 0.25 a 5 at%, en agua caliente a temperatura de entre 40 y 80°C;

c) combinar las soluciones de las etapas (a) y (b) y someter al conjunto a agitación;

d) ajustar el pH de la solución obtenida en la etapa (c) hasta valores de entre 8 y 10 mediante adición de NH_4OH ;

20 e) aplicar un tratamiento hidrotermal a la combinación de soluciones obtenidas según la etapa (d), consistente en calentar en un reactor microondas a una temperatura de entre 120 y 160°C, durante un tiempo de entre 0.25 y 4 horas y obtener un precipitado;

f) enfriar, filtrar y lavar el precipitado obtenido en la etapa (e);

g) secar el precipitado obtenido según la etapa (f) a una temperatura de entre 100 y 150°C durante 20 horas; y

25 h) calcinar el polvo obtenido en la etapa (g) a una temperatura de entre 200 y 400°C durante un período de entre 2 y 4 horas.

3.- Procedimiento de obtención según la reivindicación 2, caracterizado por que la aplicación del tratamiento hidrotermal del paso (e) se lleva a cabo a 140°C.

30 4.- Procedimiento de obtención según la reivindicación 3, caracterizado por que la aplicación del tratamiento hidrotermal del paso (e) se lleva a cabo durante un período de 30 minutos.

5.- Uso del material heteroestructurado dopado con Er^{3+} según la reivindicación 1 para la degradación de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos o gaseosos utilizando radiación solar.

6.- Uso según la reivindicación 5 caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

35 a) preparación del material heteroestructurado dopado con Er^{3+} según las reivindicaciones 2 a 4;

b) contacto del material heteroestructurado de BiVO_4 dopado con Er^{3+} con el agua o gas contaminada, en una relación de entre 0.5 y 1.5 g/L, incluyendo una estabilización previa de

la suspensión durante un período de entre 10 y 30 minutos en oscuridad con burbujeo de aire a un flujo de entre 50 y 150 mL/min; e

c) irradiación con luz solar.

- 5 7.- Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que el contacto del material de la invención con el agua o gas contaminado de la etapa (b) se hace en una relación de 1 g/L, incluyendo una estabilización previa de la suspensión durante un período de 15 minutos en oscuridad con burbujeo de aire a un flujo de 100 mL/min.

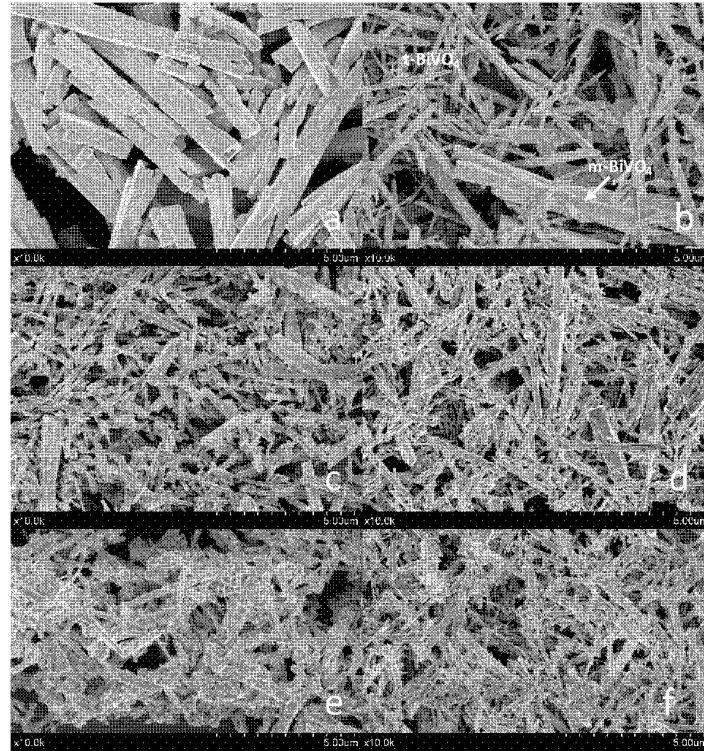


FIG. 1

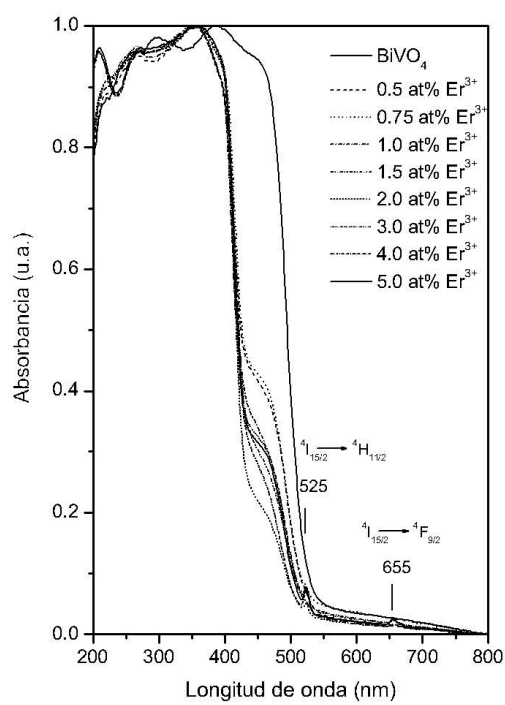


FIG. 2

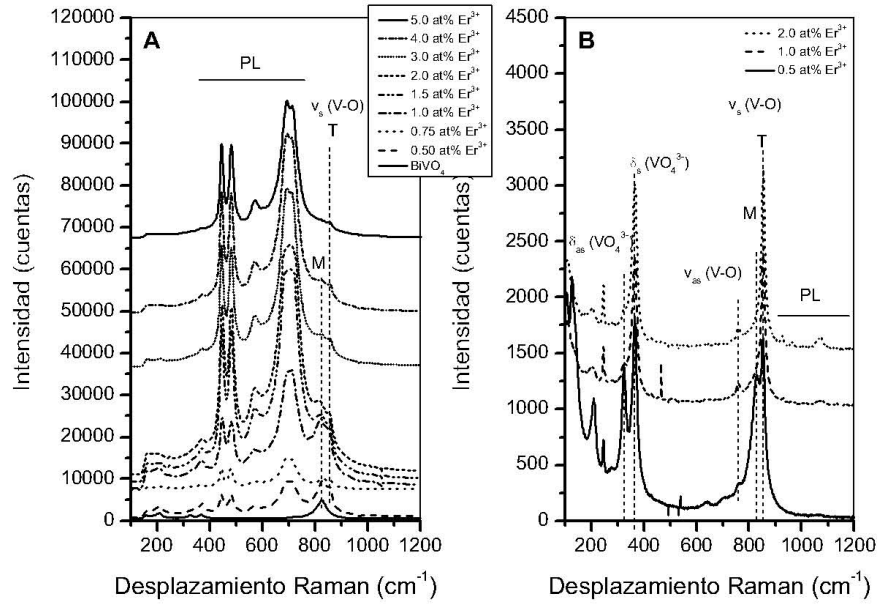


FIG. 3

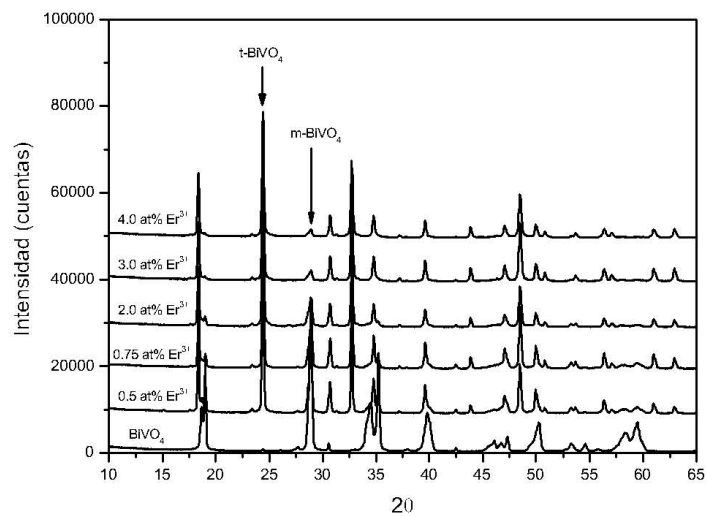


FIG. 4

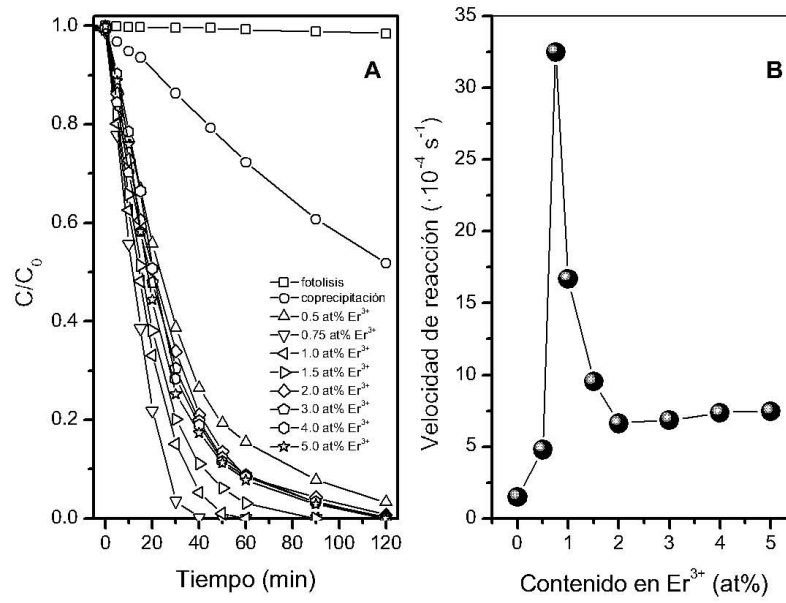


FIG. 5

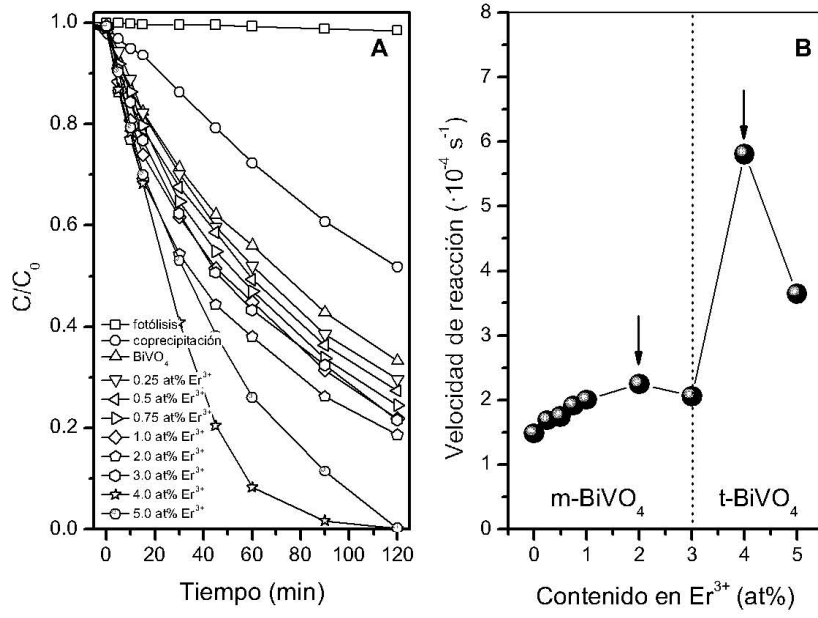


FIG. 6